

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018572

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-417165  
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日  
Date of Application:

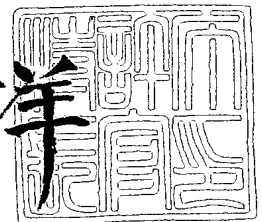
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 4 1 7 1 6 5 ]

出      願      人  
Applicant(s):                      独立行政法人産業技術総合研究所  
   株式会社デンソー  
   株式会社日本自動車部品総合研究所

2 0 0 5 年    1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 230N03126  
【提出日】 平成15年12月15日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C04B 38/00  
B01D 53/34

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 ダニエル ドニ ジャヤシラン

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 上野 俊吉

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 大司 達樹

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 近藤 直樹

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 神崎 修三

【特許出願人】  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】  
【識別番号】 100102004  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 須藤 政彦  
【電話番号】 03-5202-7423

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施し、直径が 1 ナノメートル以上、0.1 ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、針状結晶を 3 次元的に連結させて得られる所定の気孔率のポーラス構造体からなることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

**【請求項 2】**

30 m<sup>2</sup> / g 以上の高比表面積を有し、800℃以上の高温における焼結による比表面積の低下が抑制されたことを特徴とする請求項 1 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

**【請求項 3】**

サブミクロンのコーディエライト針状結晶相を形成させた後に、0.001 N から 2 N の弱酸で処理することにより、サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に直接直径が 1 ナノメートル以上、0.1 ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、針状結晶を 3 次元的に連結させて所定の気孔率のポーラス構造体とすることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 4】**

上記弱酸として、カルボキシル基 (—COOH) を有する酸、リン酸、硫化水素の内の、一種又は二種以上の酸を用いることを特徴とする請求項 3 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 5】**

上記気孔率を、弱酸の種類、その濃度、処理時間で制御することを特徴とする請求項 3 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 6】**

上記針状結晶相の直径及びアスペクト比を、弱酸の種類、その濃度、処理時間で制御することを特徴とする請求項 3 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 又は 2 に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなることを特徴とする触媒担持用ハニカム構造体。

**【請求項 8】**

請求項 7 に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなる触媒担持用ハニカム構造体に触媒を担持させたことを特徴とするハニカム触媒。

**【請求項 9】**

上記触媒として、貴金属触媒を担持させたことを特徴とする請求項 8 に記載のハニカム触媒。

**【請求項 10】**

上記貴金属触媒が、Pt、Rh、Pd の内の、一種又は二種以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のハニカム触媒。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体に関するものであり、更に詳しくは、例えば、 $\text{NO}_x$  除去における自動車用三元触媒、ガスタービン用燃焼触媒、高温ガス浄化触媒のような  $700^\circ\text{C}$  を超える高温・高速気流に曝される部位に好適に用いることが可能なハニカム触媒に関するものである。

【0002】

本発明は、例えば、自動車の三元触媒等の触媒担持用の酸化物系ハニカム構造体の製造技術の分野において、従来、高温に長時間曝されても焼結による比表面積の低下が少ない、高比表面積を有するコーディエライト多孔体の開発が強く求められていることを踏まえてなされたものであって、高い比表面積を有し、 $800^\circ\text{C}$  を超える温度に長時間曝されても、焼結による比表面積の低下が少ないコーディエライト担体及びそのような多孔質コーディエライトで直接形成される触媒担持用ハニカム構造体等を製造することを可能とする新しいコーディエライト多孔体の製造技術及びその製品を提供するものとして有用である。

【0003】

本発明は、サブミクロンオーダーのコーディエライトの表面にナノオーダーの針状結晶相を析出させ、針状結晶を3次的に連結させたポーラス構造体から構成される多孔質コーディエライトを触媒担持用ハニカム構造体として用いることを特徴とするものであり、それにより、コーディエライト多孔体について、(1) 焼結による比表面積の低下を抑制すること、(2) コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造すること、(3) ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を簡略化させ得ること、(4) 安価な製造方法を提供すること、等を実現するものである。

【背景技術】

【0004】

触媒担持用の酸化物系ハニカム構造体は、例えば、自動車の三元触媒や燃焼触媒など高温で長時間曝されるような部位ですでに実用化が果たされており、また、その更なる特性の向上を目的とした開発が進められている。特に、コーディエライトは、融点が  $1400^\circ\text{C}$  程度と高く、熱膨張係数が極端に小さいので、耐熱衝撃性に優れていることから、自動車の三元触媒やガスタービン用の燃焼触媒、あるいは高温ガス浄化触媒用など、 $700^\circ\text{C}$  を超える高温部における触媒の担体としてそのハニカム構造体が用いられている。

【0005】

このように、コーディエライトの有用性は認められているものの、従来のコーディエライト多孔体では、高い比表面積を有し、熱的に安定なものを作製することが困難であるため、コーディエライトハニカム体の内壁に高い比表面積を持つガンマアルミナなどをコートし、触媒を担持させているのが現状である。しかしながら、ガンマアルミナは、 $800^\circ\text{C}$  以上の高温ではアルファアルミナに転移し、また、焼結が進行するために、高比表面積を維持することが困難であるという問題を有している。

【0006】

高比表面積を有するコーディエライト焼結体の作製については、これまで多くの研究報告例がある。しかしながら、これまで報告されている高比表面積のコーディエライト多孔体には、 $800^\circ\text{C}$  を超える高温で加熱処理をすると、焼結が進行し、比表面積が劇的に低下するという問題があり、これまでに報告されている高比表面積を有するコーディエライト多孔体は、高温に曝される部位における触媒担体としては使用することができないものであった。

【0007】

本発明者らは、これまでに、サブミクロンの直径を有するコーディエライト針状結晶で構成されるコーディエライト多孔体の開発に成功しコーディエライト多孔体で構成される

ハニカム構造体としては、先行技術文献（特許文献1～8）に記載されているように、コーディエライトの多孔体を直接利用するもの、及びコーディエライト多孔体の内壁へコーティングを施したものが提案されている。そして、高温に曝される部位に用いる場合は、先に述べたように、ハニカム構造体の内壁へコーティングを施す以外に方法がないのが現状である。

#### 【0008】

しかしながら、ハニカム構造体の内壁にコーティングを施す場合、コート層の剥離、焼結の進行による比表面積の低下、ハニカム構造体を通過するガス流の圧損、などの問題があり、その解決が求められていた。以上のことから、当技術分野においては、高温で長時間熱処理しても焼結による比表面積の低下が少ない、高比表面積を有するコーディエライト多孔体の開発が強く望まれているが、現在のところ、そのような高温安定高比表面積のコーディエライト多孔体は、提案されていない。

#### 【0009】

【特許文献1】 特開2003-321280号公報

【特許文献2】 特開2003-212672号公報

【特許文献3】 特開2003-025316号公報

【特許文献4】 特開2002-355511号公報

【特許文献5】 特開2002-119870号公報

【特許文献6】 特開2002-172329号公報

【特許文献7】 特開2001-310128号公報

【特許文献8】 特開平11-171537号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を抜本的に解決することを可能とする、触媒担持用コーディエライトハニカム構造体を開発することを目標として鋭意研究を重ねた結果、高比表面積を有し、800℃以上の熱処理でも比表面積の低下を抑制することが可能な新規コーディエライトバルクの開発に成功し、本発明を完成するに至った。

#### 【0011】

すなわち、本発明は、（1）高温で焼結が進行しにくい直径がサブミクロンの針状結晶相で構成されるコーディエライト多孔体を作製し、更に、弱酸で短時間処理すること、（2）それにより、針状結晶相の表面に、更に小さなナノオーダーの直径を有する針状結晶相を析出させること、（3）それにより、表面積を飛躍的に向上させることができること、（4）バルク全体が針状結晶相で構成されているため、高温で加熱処理を施しても焼結が進みにくく、焼結による比表面積の低下を劇的に抑制させ得ることが可能となること、（5）高温部位へ適用するため、従来製造されているハニカム構造体の内壁へのガンマアルミナなどのコーティングやコート層の多孔質化などの工程を省略することができること、等の特徴とする安価な触媒担持用ハニカム構造体の製造方法及びその製品を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

（1）サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施し、直径が1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、針状結晶を3次的に連結させて得られる所定の気孔率のポーラス構造体からなることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

（2）30m<sup>2</sup>/g以上の高比表面積を有し、800℃以上の高温における焼結による比表面積の低下が抑制されたことを特徴とする前記（1）に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

(3) サブミクロンのコーディエライト針状結晶相を形成させた後に、0.001Nから2Nの弱酸で処理することにより、サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に直接直径が1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、針状結晶を3次元的に連結させて所定の気孔率のポーラス構造体とすることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(4) 上記弱酸として、カルボキシル基( $-COOH$ )を有する酸、リン酸、硫化水素の内の、一種又は二種以上の酸を用いることを特徴とする前記(3)に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(5) 上記気孔率を、弱酸の種類、その濃度、処理時間で制御することを特徴とする前記(3)に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(6) 上記針状結晶相の直径及びアスペクト比を、弱酸の種類、その濃度、処理時間で制御することを特徴とする前記(3)に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(7) 前記(1)又は(2)に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなることを特徴とする触媒担持用ハニカム構造体。

(8) 前記(7)に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなる触媒担持用ハニカム構造体に触媒を担持させたことを特徴とするハニカム触媒。

(9) 上記触媒として、貴金属触媒を担持させたことを特徴とする前記(8)に記載のハニカム触媒。

(10) 上記貴金属触媒が、Pt、Rh、Pdの内の、一種又は二種以上であることを特徴とする前記(9)に記載のハニカム触媒。

#### 【0013】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、針状結晶相が3次元的に絡み合った構造を有するコーディエライト多孔体を形成させ、そこで作られる直径がサブミクロンの針状結晶相の表面に、弱酸で短時間酸処理を施して、更に小さな0.1ミクロン以下のナノオーダーの直径を有する針状結晶相を析出させることにより、針状結晶を3次元的に連結させて、比表面積を向上させた高比表面積を有するコーディエライト多孔体を製造することを特徴とするものである。本発明のコーディエライト多孔体は、全体が針状結晶相で構成されるため、高温における熱処理でも、焼結による比表面積の低下を抑制することができ、また、比表面積が大きいハニカム構造体として直接製造することができ、例えば、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体として有用である。

#### 【0014】

本発明者らは、先に、サブミクロンオーダーの針状結晶で構成されるコーディエライト多孔体を開発したが、この多孔体は、通常の高比表面積の結晶相のように粒界相を介して結晶相が接触する構造ではないため、高温における熱処理でも比表面積が低下しないことが判った。しかしながら、この多孔体を触媒担体として使用するには、更なる比表面積の増加が必要となる。

#### 【0015】

コーディエライト焼結体を酸で処理することにより多孔質化させる技術は既に公知であり、強酸で処理することにより比表面積を劇的に向上させることができる。しかしながら、一般に報告されている高比表面積のコーディエライト多孔体は、結晶粒表面のシリカ相を多孔質化させるものであるため、800℃以上の高温では、焼結が進行し、比表面積が極端に低下するという問題があった。本発明者らが、先に開発したコーディエライト多孔体では、原料としてカオリンを用いることにより、コーディエライトの針状結晶相を析出させることができ、強酸を用いて処理することで、サブミクロンオーダーの直径を有する針状結晶相で構成される高強度のコーディエライト多孔体の製造が可能となった。

#### 【0016】

本発明者らは、上記コーディエライト多孔体について、強度を維持しつつ、更なる比表

面積の向上を目的として研究を行った結果、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）を有する酸、リン酸、硫化水素、すなわち、解離度の小さな弱酸で処理することにより、1ナノメートルから0.1ミクロンオーダーの直径を有するコーディエライトの針状結晶相がサブミクロンオーダーの針状結晶相の表面に形成させ得ることを発見した。更に、弱酸で処理する場合には、処理に要する時間及び弱酸の濃度を変化させることにより、析出させるナノオーダーの針状結晶相の大きさ及び数、すなわち、比表面積を制御できることが分かった。

#### 【0017】

すなわち、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体は、多孔体全体が針状結晶相で構成されており、その製造方法では、サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸で処理を施すことが必要であり、更に、酸の種類、酸の濃度、処理時間で、コーディエライト多孔体の構造、気孔率、比表面積を任意に変化させることが可能である。

#### 【0018】

酸の種類、酸の濃度、処理時間との関係を詳しく検討した結果、実用化させる際の実質的に応用可能となる時間を考慮して、上記に掲げた全ての弱酸に対して、酸の濃度を0.001Nから2Nの範囲で、比表面積が最大となる最適な処理条件を設定することができる。

#### 【0019】

酸処理によるコーディエライトの多孔質化のメカニズムは未だ明らかではないが、酸処理によりコーディエライト相のマグネシア成分が表面から溶出されていることが見出された。解離度の高い酸、すなわち、強酸で処理すると、多量のマグネシアが溶出し、多孔質化はするものの溶出速度が速いため、瞬時に結晶相の表面をなめらかにし、比表面積は向上しない。

#### 【0020】

解離度の低い酸、すなわち、弱酸で処理すると、溶出のメカニズムは強酸と同じであると考えられるが、溶出速度を緩やかに調整することが可能となり、溶出初期に形成される微細な針状結晶相が析出する段階で処理を停止させることが可能となる。すなわち、比表面積が最大となる時に処理を停止させることが容易になり、高比表面積を有するコーディエライト多孔体を製造することが可能となる。

#### 【0021】

弱酸を用いた場合でも、濃度を低くした溶液で処理することにより、もっと容易に上記の比表面積が最大となる段階で処理を調整することが可能となる。比表面積が最大となる段階で酸処理を停止させる場合、酸の濃度が低いと、要する処理時間が長くなり、濃度が高いと、要する処理時間は短くなる。すなわち、比表面積が最大となる処理条件は、弱酸の濃度と処理時間で調整することが可能となる。

#### 【0022】

酸の解離度は、酸の種類により異なるため、本発明の高比表面積コーディエライト多孔体の製造方法において、最大の高比表面積を有する処理条件は、酸の種類、酸の濃度、処理時間で適宜調整することができる。

#### 【0023】

高比表面積を有するコーディエライト多孔体の作製に関して、コーディエライト多結晶体の上にシリカ層を形成させ、そのシリカ層を多孔質化させる方法は、公知である。しかし、これまで報告されている高比表面積を有するコーディエライト多孔体は、粒界層を介した多結晶体であり、1050℃での熱処理により焼結が進み、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度にまで極端に低下することが知られている。

#### 【0024】

本発明の高比表面積コーディエライト多孔体は、針状結晶相のみで構成されており、焼結が進行しにくい構造を取るため、高温での熱処理によっても焼結による比表面積の低下を抑制することができる。このことから、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体から直接触媒担体としてのハニカム構造体を製造することが可能となる。



## 【0025】

すなわち、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体から直接触媒担体としてのハニカム構造体を製造することにより、従来製造されているハニカム構造体の製造工程において、ガンマアルミナのコーティング及びコーティング層の多孔質化の工程を省略させることが可能となり、触媒担持用ハニカム構造体の製造コストが大幅に低減できる。

## 【0026】

本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、従来問題となっていた長時間使用することによるガンマアルミナコーティング層の剥離に起因する触媒品質の劣化を皆無とすることができる。

## 【0027】

また、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、ハニカム触媒の製造工程を簡略化することが可能となる。本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体は、1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下の微細な針状結晶相で構成されるため、Ptなどの活性触媒を容易に担持させることが可能となる。

## 【0028】

すなわち、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、貴金属触媒を担持させたハニカム触媒を低コストで製造し、提供することが実現できる。

## 【発明の効果】

## 【0029】

本発明により、1) 高比表面積を有するコーディエライト多孔体を製造し、提供できる、2) このコーディエライト多孔体は、全体が針状結晶相で構成されるため、800℃を超える高温に長時間曝されても、焼結による比表面積の低下が抑制される、3) コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造できる、4) この多孔体は、高温で安定な高比表面積を有する触媒担持用コーディエライトハニカム構造体として有用である、5) ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を省略できる、6) 低コストで高品質のハニカム体を製造することが可能な新しい製造技術を提供できる、7) 従来法による、例えば、コーディエライトハニカム体の内壁にガンマアルミナなどをコートした製品では、800℃以上の高温で、ガンマアルミナがアルファアルミナに転移し、また、焼結が進行するために高比表面積を維持することが困難であるという問題があったが、本発明の製品では、そのような問題がない、という効果が奏される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0030】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【実施例】

## 【0031】

## (1) サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の作製

出発物質として、高純度のカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を用いた。カオリンは、アルミナ、シリカ、マグネシアを主成分とした複酸化物の総称である。本実施例で用いたカオリン及びタルクの組成は、モル比で、カオリン ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{K}_2\text{O}_3 = 34.69 : 50.64 : 0.47 : 2.59 : 1.08$ )、及びタルク ( $\text{SiO}_2 : \text{MgO} = 62.85 : 31.33$ ) の組成である。カオリンは、焼結時に針状結晶を成長させる核となるものであるため、目的のコーディエライト組成 ( $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) に合わせて可能な限り多量に添加する必要がある。しかし、カオリン以外の出発物質に関しては、最終的に組成がコーディエライト組成になるように各成分を添加すればよく、スラリー作製時における出発物質及び出発物質間の比率は上記のものに制限

されるものではない。

#### 【0032】

出発組成として上記組成の粉末を用い、これに、20～50wt%濃度になるように水を加え、1wt%のPVAバインダーを添加し、更に、焼結時における針状結晶を効果的に析出させる添加材として、弗化リチウム(LiF)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化ボロン(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)の1種、あるいは2種以上を選択し、MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>のモル比が2:2:5である原料粉末に対して重量比で0.1～10wt%添加して、スラリーを調製した。充分に攪拌して均一なスラリーを得るために、約12時間ボールミルで混合した。

#### 【0033】

上記で調製したスラリーを、乾燥機内で十分に乾燥させた後、プレス成形し、これを大気中で1200～1400℃の温度で、3～5時間焼結させた。ここで得られる焼結体は、図1に示すように、サブミクロンの直径を有するコーディエライト針状結晶相と、一部が針状結晶相となっていない結晶相から構成されていた。これらの全てがコーディエライト結晶相であることがX線回折実験から確認された。この焼結体の気孔率は50%であるが、比表面積は僅かに2.80m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0034】

##### (2) コーディエライト多孔体の作製

次に、この焼結体に弱酸で処理を施し、コーディエライト多孔体を作製した。ここでは、カルボキシル基(-COOH)を有する弱酸の内、最も構造が簡単で、安価なシュウ酸((COOH)<sub>2</sub>)を用いた例を説明する。本発明では、弱酸であれば、上記課題を解決する手段で述べた通り、同様の効果が得られる。ここでは、シュウ酸を用いた例を示すが、酸は解離度の低い弱酸であればよく、弱酸の種類はシュウ酸に限定されない。

#### 【0035】

##### (5) 作製条件及び特性の評価

上記焼結体に弱酸で処理を施すことにより、その比表面積が向上した。比表面積の変化は、処理する時間と酸の濃度に大きく依存することが分かった。処理時間を10秒と一定にして、シュウ酸の濃度を変化させた場合、比表面積は、図2に示すように、シュウ酸の濃度が1Nの時に最大となった。このように、上記焼結体に弱酸で処理を施した場合、酸の濃度でその比表面積を制御することができることが分かった。

#### 【0036】

上記焼結体の比表面積が最大となる濃度のシュウ酸、すなわち、1Nのシュウ酸で処理する時間を長くすると、図3に示すように、比表面積が更に拡大することが分かった。このことは、弱酸の濃度が低くても長時間処理を施せば、上記焼結体の比表面積が次第に増加しつづけることを意味している。一方、酸の濃度が高ければその比表面積が低下する。

#### 【0037】

図4に、1Nのシュウ酸で10秒処理を施した試料(コーディエライト)の表面構造を示す。図1に示した焼結体のサブミクロンオーダーの針状結晶の表面にナノオーダーの直径を有する微細なコーディエライト結晶相が花びら状に形成されていることが判る。X線回折実験の結果、その全てがコーディエライト相であることが確認された。この時の試料の比表面積は、図5に示すように、37m<sup>2</sup>/g以上となることが分かった。

#### 【0038】

一方、図6に、0.1Nのフッ酸で10秒処理を施した試料の表面構造を示す。解離度の高い酸を用いるとコーディエライトの溶出速度が極端に早くなり、図4と比較して、劇的に、ナノオーダーの針状結晶相の数が減少し、比表面積も極端に低下することが分かった。

#### 【0039】

図6に示した花びら状の微細な結晶相の組成を調べた結果、これらの結晶相は、コーディエライト結晶相であるものの、定比のコーディエライト組成からマグネシア成分の量が若干少ないことが判明した。このことは、上記焼結体に強酸で処理を施すと、コーディエ

ライト結晶が酸に溶出することを表している。上記焼結体を弱酸で処理して得た、図4に示すナノオーダーの針状結晶相でも、ほんの僅かに定比の組成よりもマグネシア成分が不足しており、酸処理することによるコーディエライトの溶出機構は、酸の強弱によらず同じであることが分かった。

#### 【0040】

しかし、上記焼結体を解離度の低い酸で処理することにより、溶出速度を遅くすることができ、更に、弱酸の濃度を低くすることにより、最大の比表面積を有する構造が生じた時点で処理を停止することが容易になる、という利点が得られる。図7に、1000℃で24時間加熱処理を施した場合の比表面積の変化を示す。比表面積の低下は僅かであり、現在知られている高比表面積を有するコーディエライトの熱処理による比表面積低下と比較すると、飛躍的に熱安定性を付与することが可能となることが分かった。

#### 【0041】

##### (4) 結果

以上のことから、上記焼結体について、例えば、弱酸であるシュウ酸で処理を行なうことにより、サブミクロンオーダーのコーディエライト結晶相表面にナノオーダーのコーディエライト針状結晶相を析出させ、比表面積が最大となる段階で容易に処理を停止させることが可能となること、それにより、針状結晶相のみで構成される高比表面積のコーディエライト多孔体を得ることができ、ことが分かった。また、この場合、酸の濃度が高くなると、弱酸による処理でも、ナノオーダーに析出するコーディエライト針状結晶相が溶出し、比表面積が低下するため、使用する弱酸の濃度は、例えば、弱酸としてシュウ酸を用いる場合、1N以下であることが望ましいことが分かった。低濃度の弱酸を用いても良いが、その場合は、目的の高比表面積を得るために時間を要するので、酸の種類により、処理する時間と濃度を制御して、最適な条件を設定して処理を施すことが好ましい。

#### 【0042】

以上のように、弱酸で処理することにより、ナノオーダーの針状結晶相で表面を覆う構造を有する新規な高比表面積を有するコーディエライト多孔体が作製できること、ナノオーダーの針状結晶相の生成が、弱酸の種類、その濃度、処理時間で変化すること、等が確認された。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

以上詳述したように、本発明は、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体に係るものであり、本発明により、サブミクロンオーダーの針状結晶相のコーディエライトの表面に、弱酸で処理を施すことにより、ナノオーダーの針状結晶を析出させた構造を有する高比表面積のコーディエライト多孔体を製造し、提供できる。酸の種類、その濃度、処理時間で最適な処理条件を制御することが可能となる。コーディエライト多孔体全体が針状結晶相で構成されるため、高温における加熱処理でも焼結による比表面積の低下が劇的に抑制することが可能となる。このことから、触媒担持用コーディエライトハニカム構造体の製造において、ハニカム内壁へのガンマアルミナのコーティング及び多孔質化などの工程を省略させることができる。高温で安定な高比表面積を有するコーディエライトハニカムを作製する技術を提供できる。

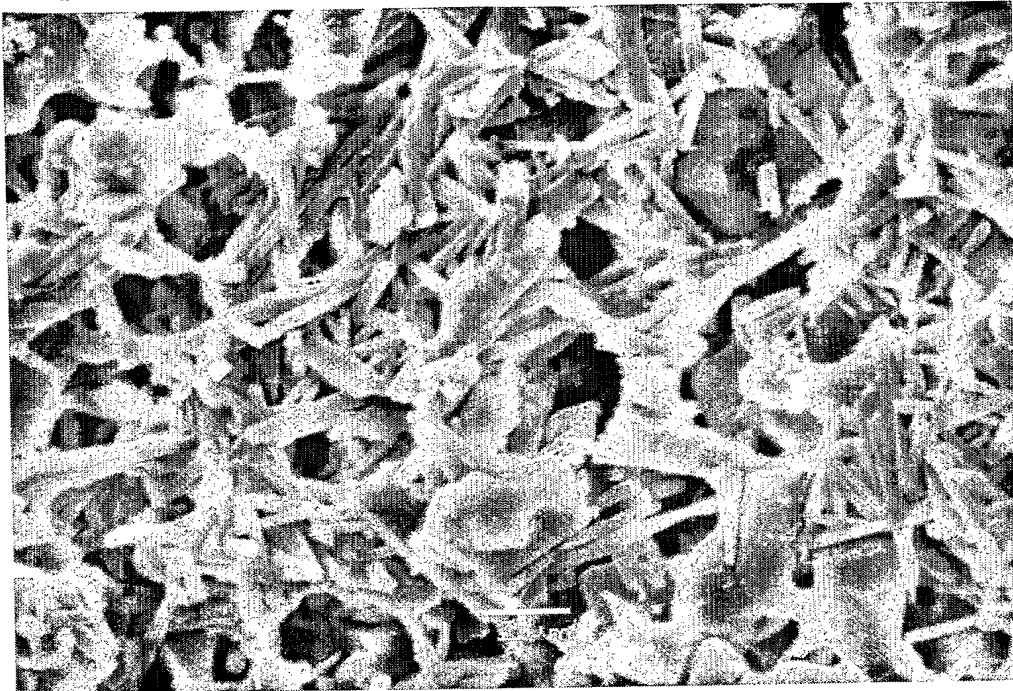
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0044】

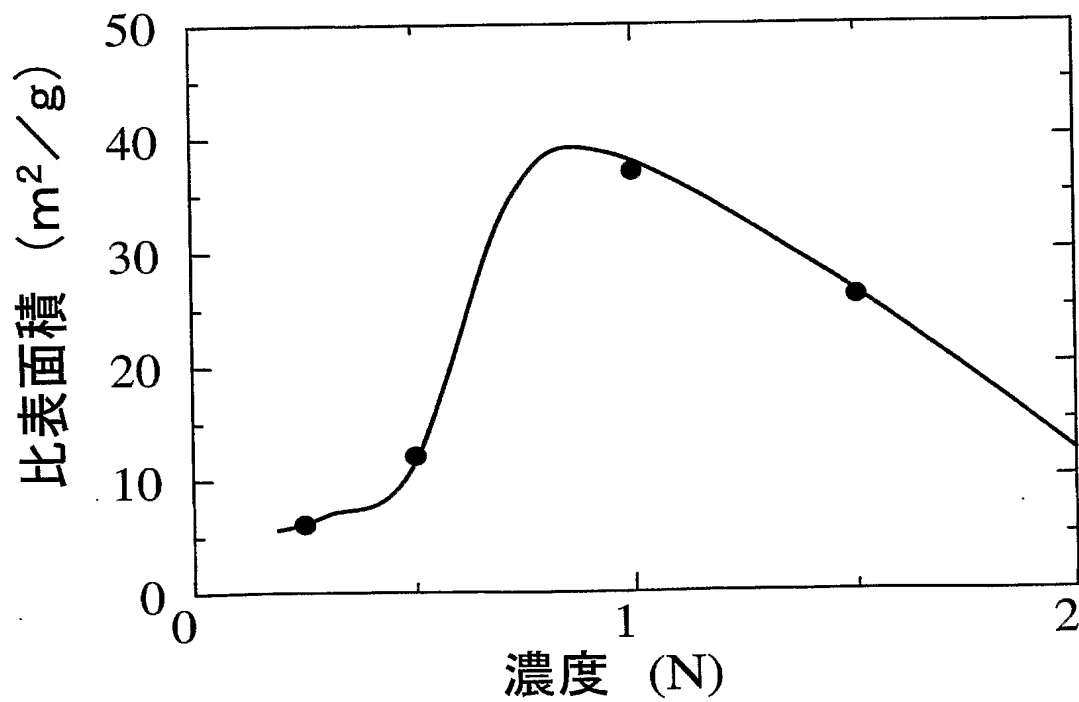
- 【図1】 コーディエライト焼結体の構造を示す。
- 【図2】 シュウ酸の濃度と比表面積の関係を示す。
- 【図3】 処理時間と比表面積の関係を示す。
- 【図4】 1Nのシュウ酸で10秒処理を施した試料の表面構造を示す。
- 【図5】 図4の比表面積を示す。
- 【図6】 0.1Nのフッ酸で10秒処理を施した試料の表面構造を示す。
- 【図7】 加熱処理による比表面積の変化を示す。

【書類名】 図面

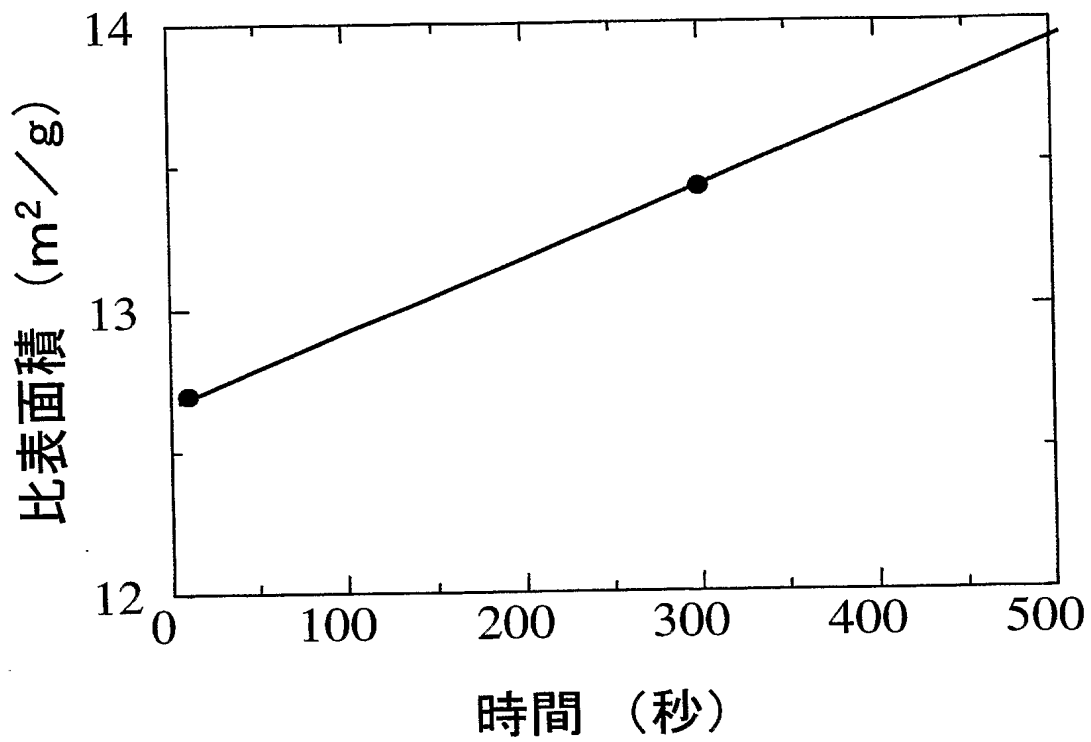
【図 1】



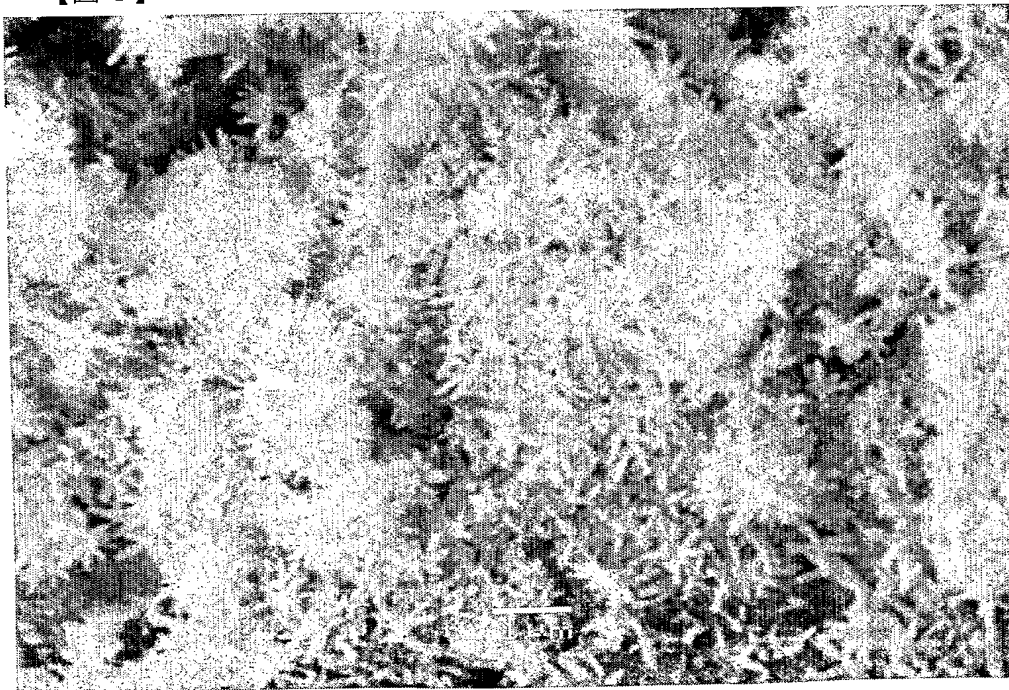
【図 2】



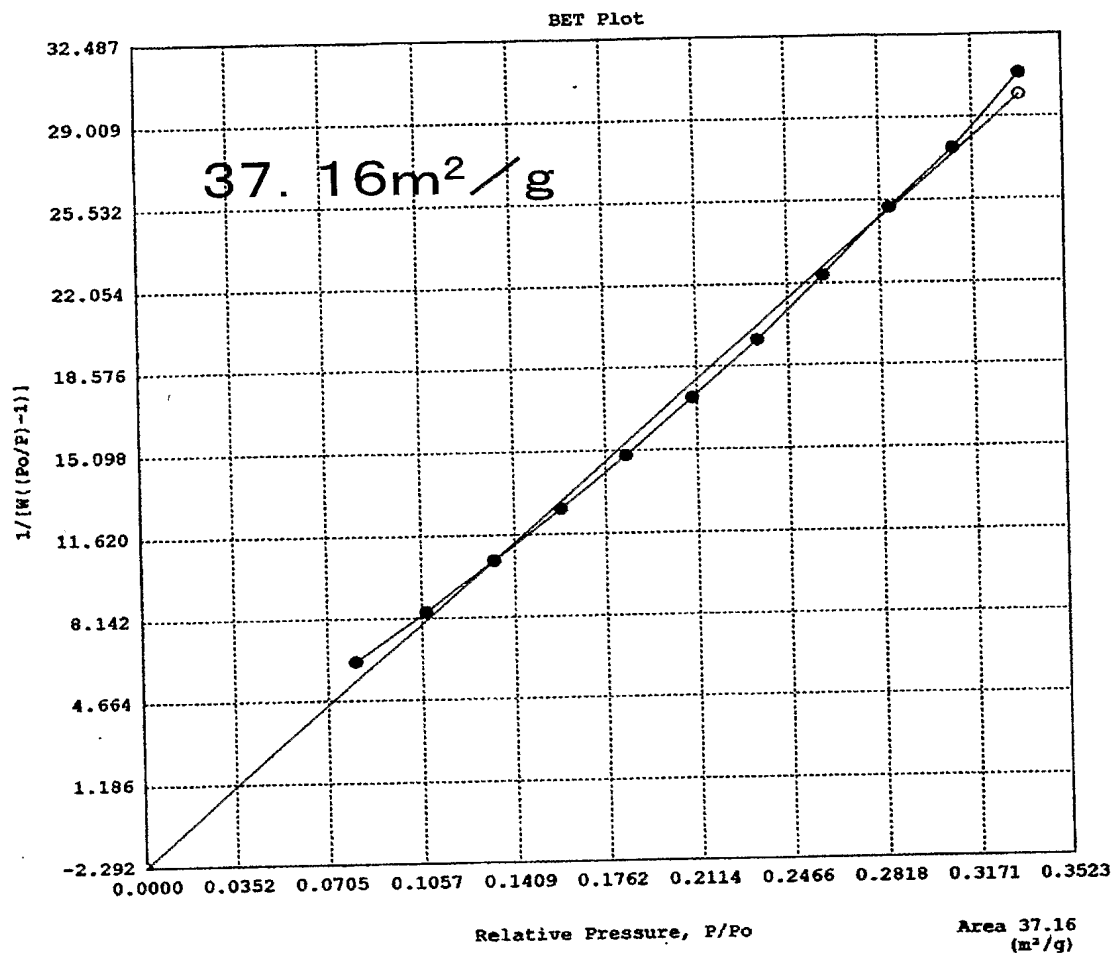
【図 3】



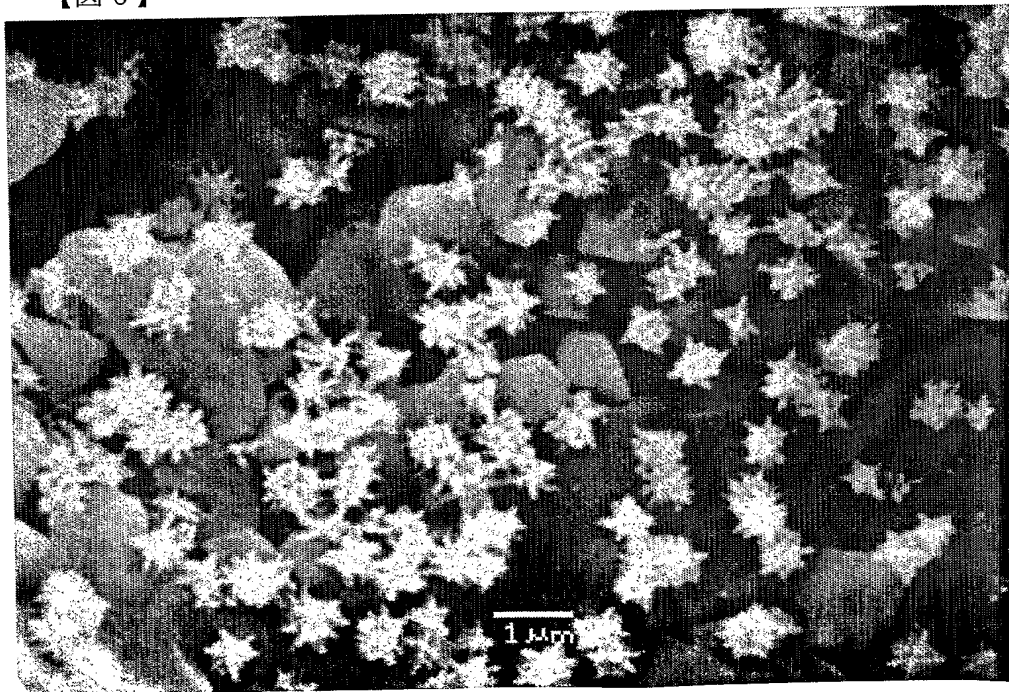
【図 4】



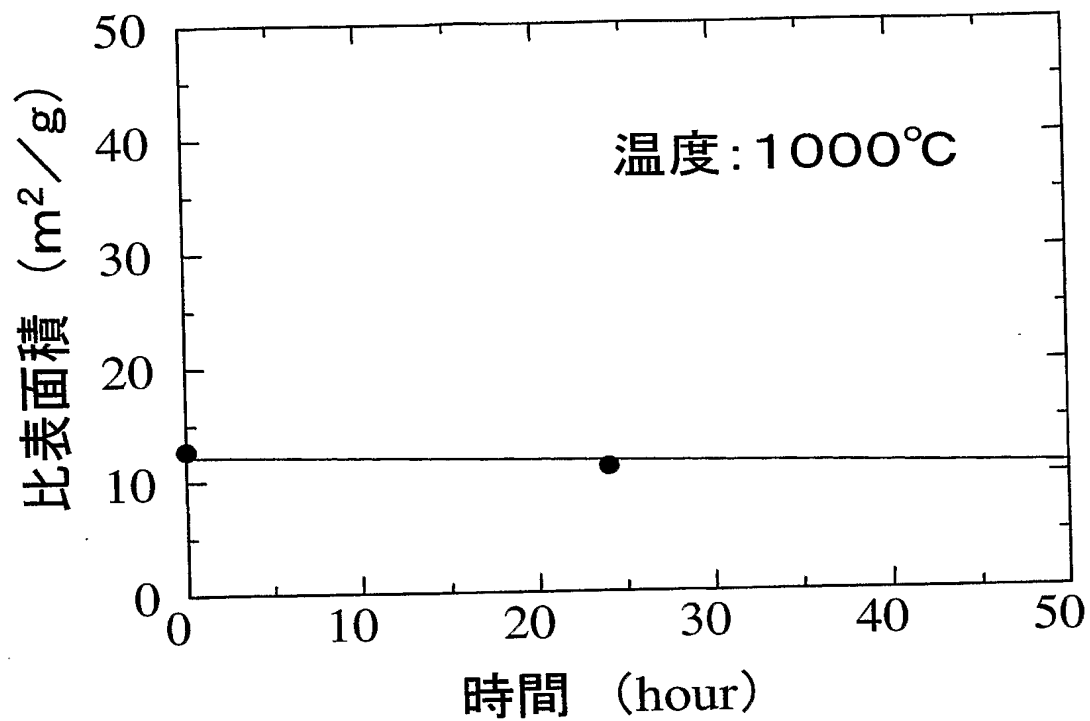
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 サブミクロンのコーディエライト針状相を形成させた後に、0.001 N から 2 N の弱酸で処理することにより、サブミクロンのコーディエライト針状相の表面に直接直径が1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下の針状のコーディエライト結晶相を形成させ、所定の気孔率のポーラス構造体とすることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法、及びその製品。

【効果】 針状結晶で構成される多孔質コーディエライトを触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、焼結による比表面積の低下を抑制することができる。コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造できるため、ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を簡略化させた、安価な製造方法を提供できる。

【選択図】 図 5



【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 230N03126  
【提出日】 平成16年10月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-417165  
【承継人】  
【識別番号】 000004260  
【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【承継人】  
【識別番号】 000004695  
【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所  
【承継人代理人】  
【識別番号】 100102004  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 須藤 政彦  
【電話番号】 03-5202-7423  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 053327  
【納付金額】 4,200円

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 6 5
受付番号	5 0 4 0 1 8 0 3 9 1 0
書類名	出願人名義変更届
担当官	林 圭輔 9 8 6 8
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 2 6 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー

## 【承継人】

【識別番号】	000004695
【住所又は居所】	愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地
【氏名又は名称】	株式会社日本自動車部品総合研究所

## 【承継人代理人】

【識別番号】	申請人
【識別番号】	100102004
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 1 号 真洋ビ ル 6 階
【氏名又は名称】	須藤 政彦

特願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 2 6 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 6 年 1 0 月 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
氏 名	株式会社デンソー

特願 2 0 0 3 - 4 1 7 1 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 6 9 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地

氏 名

株式会社日本自動車部品総合研究所